

**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>H01L 51/20, 51/30</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/01909</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>15. Januar 1998 (15.01.98)</b></p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP97/03437</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>1. Juli 1997 (01.07.97)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>196 27 071.5      5. Juli 1996 (05.07.96)      DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>JONAS, Friedrich [DE/DE]; Krugenofen 15, D-52066 Aachen (DE). ELSCHNER, Andreas [DE/DE]; Lederstrasse 6, D-45479 Mülheim (DE). WEHRMANN, Rolf [DE/DE]; Scheiblerstrasse 101, D-47800 Krefeld (DE). QUINTENS, Dirk [BE/BE]; Maasfortbaan 221, B-2500 Lier (BE).</b></p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</b></p> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP97/03437</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>1. Juli 1997 (01.07.97)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>196 27 071.5      5. Juli 1996 (05.07.96)      DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>JONAS, Friedrich [DE/DE]; Krugenofen 15, D-52066 Aachen (DE). ELSCHNER, Andreas [DE/DE]; Lederstrasse 6, D-45479 Mülheim (DE). WEHRMANN, Rolf [DE/DE]; Scheiblerstrasse 101, D-47800 Krefeld (DE). QUINTENS, Dirk [BE/BE]; Maasfortbaan 221, B-2500 Lier (BE).</b></p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</b></p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP97/03437</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>1. Juli 1997 (01.07.97)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>196 27 071.5      5. Juli 1996 (05.07.96)      DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>JONAS, Friedrich [DE/DE]; Krugenofen 15, D-52066 Aachen (DE). ELSCHNER, Andreas [DE/DE]; Lederstrasse 6, D-45479 Mülheim (DE). WEHRMANN, Rolf [DE/DE]; Scheiblerstrasse 101, D-47800 Krefeld (DE). QUINTENS, Dirk [BE/BE]; Maasfortbaan 221, B-2500 Lier (BE).</b></p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</b></p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p>(54) Title: <b>ELECTROLUMINESCENT ARRANGEMENTS</b></p> <p>(54) Bezeichnung: <b>ELEKTROLUMINESZIERENDE ANORDNUNGEN</b></p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns electroluminescent arrangements that contain hole- and/or electron-injecting layers, the polymer organic conductors being selected from the group comprising polyfurans, polypyrrols, polyanilins, polythiophenes and polypyridines.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Elektrolumineszierende Anordnung, die loch- und/oder elektroneninjizierende Schichten enthalten, wobei die polymeren organischen Leiter ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyfurane, Polypyrrole, Polyaniline, Polythiophene und Polypyridine.</p>				

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2000-514590  
(P2000-514590A)

(43) 公表日 平成12年10月31日 (2000. 10. 31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	B
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A
33/22		33/22	D

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平10-504730  
(86) (22) 出願日 平成9年7月1日 (1997. 7. 1)  
(85) 翻訳文提出日 平成11年1月4日 (1999. 1. 4)  
(86) 国際出願番号 P C T / E P 9 7 / 0 3 4 3 7  
(87) 国際公開番号 W O 9 8 / 0 1 9 0 9  
(87) 国際公開日 平成10年1月15日 (1998. 1. 15)  
(31) 優先権主張番号 1 9 6 2 7 0 7 1 . 5  
(32) 優先日 平成8年7月5日 (1996. 7. 5)  
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト  
ドイツ連邦共和国デー51368レーフェルク  
ーゼン  
(72) 発明者 ヨナス, フリードリヒ  
ドイツ連邦共和国デー52066アーヘン・  
クルーゲンオーフエン15  
(72) 発明者 エルシュナー, アンドレアス  
ドイツ連邦共和国デー45479ミュルハイ  
ム・レダーシュトラッセ6  
(72) 発明者 ベーアマン, ロルフ  
ドイツ連邦共和国デー47800クレーフェ  
ルト・シャイプラーシュトラッセ101  
(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

最終頁に続く

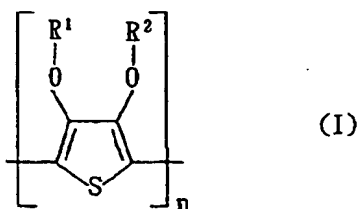
(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネッセンス装置

(57) 【要約】

本発明は、その導電性有機重合体がポリフラン類、ポリ  
ピロール類、ポリアニリン類、ポリチオフェン類及びポ  
リピリジン類を含んで成る群から選ばれる正孔及び/又  
は電子注入層を含有するエレクトロルミネッセンス装置  
に関する。

## 【特許請求の範囲】

1. 正孔注入層及び／又は電子注入層を含有し、導電性有機重合体がポリフラン類、ポリピロール類、ポリアニリン類、ポリチオフェン類及びポリピリジン類を含んで成る群から選ばれることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
2. 式(1)：



[式中、

$R^1$  及び  $R^2$  は、互いに独立に、水素、置換されていてもよい  $C_1 \sim C_{20}$

−アルキル、 $CH_2OH$  又は  $C_6 \sim C_{14}$ −アリールを表すか、又は  $R^1$  及び  $R^2$  が一緒になって、 $-(CH_2)_m-CH_2-$  (ここに  $m=0 \sim 12$ 、好ましくは  $1 \sim 5$  である) 又は  $C_6 \sim C_{14}$ −アリールを表し、そして

$n$  は  $5 \sim 100$  の整数である]

を有する中性又はカチオン性のチオフェンが用いられる請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス装置。

3. 式(1)を有する化合物が、ポリアニオンとしての重合体のカルボン酸の存在下でカチオン形で存在する請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス装置。

4. ポリアニオンが、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸、ポリスチレンスルホン酸及びポリビニルスルホン酸又はそれら

の塩を含んで成る群から選ばれ、重合体のカルボン酸及びポリスルホン酸は、ビニルカルボン酸と他の重合可能なモノマー及びビニルスルホン酸と他の重合可能なモノマーとの共重合体であることもできる請求項3に記載のエレクトロルミネッセンス装置。

5. ポリアニオンが、ポリスチレン系の酸又はそのアルカリ塩である請求項3

に記載のエレクトロルミネッセンス装置。

6. 請求項1に記載の有機重合体化合物の、エレクトロルミネッセンス装置の正孔注入層及び／又は電子注入層中の導電体としての使用。

## 【発明の詳細な説明】

## エレクトロルミネッセンス装置

本発明は、導電性の重合体を正孔注入層(hole-injecting layer)及び電子注入層として含有するエレクトロルミネッセンス装置(素子)[electroluminescing arrangement(device)]に関する。

エレクトロルミネッセンス(EL)装置は、ある電圧が電流を伴って印加されたときそれが発光することを特徴とする。そのような装置は、工業と技術において長い間「発光ダイオード」(LED)という名称で知られてきた。発光現象は、正電荷(正孔)と負電荷(電子)が光の放射を伴って結合するために起こる。

工業と技術において一般に使用されている全てのLEDは、主として無機半導体物質から成っている。しかしながら、ここ数年間その基本構成成分が有機物質であるEL装置が知られてきている。

これらの有機EL装置は、一般的に、一層以上の有機電荷移送化合物層を含有している。

層構造は、原則的に、次の通りである。1から10の数字は以下を表す。

1. 担体、基体
2. 底部電極
3. 正孔注入層
4. 正孔移送層
5. 発光層
6. 電子移送層
7. 電子注入層

8. 上部電極

9. 端子

10. カバー、封入剤

この構造は最も一般的な場合を表しており、一つの層が複数の役目を果たすようにして個々の層を省略することによって単純化することができる。最も単純な場合のEL装置では、2個の電極の間に、発光を含む全ての機能を果たす1個の

有機層が配置される。そのような系は、例えばポリ(p-フェニレンビニレン)に基づいている出願WO9013148に記載されている。大きい面のエレクトロルミネッセンス表示素子の製造においては、電流を運ぶ電極2又は8の中の少なくとも1個は、透明な導電物質から成っていなければならない。

ガラスやプラスチックフィルム(例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートのようなポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリル酸エステル、ポリスルホン、ポリイミド箔)のような透明な担体(carrier)が、基体1として適切である。

透明な導電物質として以下の物質が適切である。

a) 金属酸化物、例えばインジウムスズ酸化物(ITO)、酸化スズ(NE SA)等

b) 半透明金属フィルム、例えばAu、Pt、Ag、Cu等

本発明に従う用途では、高分子物質と同様に低分子量又はオリゴマー物質も発光層5として使用することができる。その物質は、フォトルミネッセンス現象(photoluminescing)を示すことを特徴とする。従って、適切な物質は、例えば蛍光染料、或いは、蛍光を示す分子及びオリゴマーを形成するか又はそれを重合体に組み込んだその反応生成物である。

そのような物質の例は、クマリン類、ペリレン類、アントラセン類、フェナントレン類(phenanthernes)、スチルベン類、ジスチリル類、メチン類又はAlq<sub>3</sub>のような金属錯体等である。適切な重合体の例として、置換されていてもよいフェニレン類、フェニレンビニレン類又はポリマー側鎖中に又はポリマー主鎖中に蛍光を示すセグメントを有する重合体が挙げられる。詳細なリストは、EP-A 532798に記載されている。

しかしながら、実際には、ルミネッセンスを増大させるためには、電子注入層又は正孔注入層(3、4及び/又は6、7)がエレクトロルミネッセンスを示すアセンブリー(assembly)中に組み入れられなければならないことが見出されてきた。

電荷(正孔及び/又は電子)を移送する多くの有機化合物が文献に記載されて

いる。例えば高真空中で真空蒸着される、低分子量体を主体とする物質が使用されている。種々な物質の広範囲な調査とそれらの使用について次の文献に記載されている。EP-A 3 877 15、US-A 4 539 507、4 720 432及び4 769 292。

一つの不利な点は、物質を高真空蒸着で付着させることである。ELPディスプレイの製造工程を単純化するためには、3、4及び6、7の層が溶液からの析出によって製造できれば有利であろう。

EP-A 6 866 62には、3、4-ポリエチレンジオキシチオフエンのような導電性有機重合体とポリヒドロキシ化合物又はラクタムとの特別な混合物をELPアセンブリー中の電極1として用いることが記載されている。

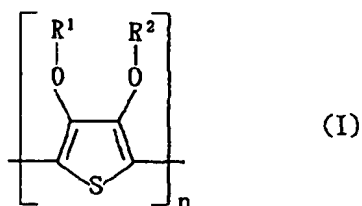
Synthetic Metals 76 (1996) 141-14

3には、ポリ- (3, 4-エチレンジオキシチオフエン) はまた発光ダイオード中の電極としても記載されており、ポリ- (3, 4-エチレンジオキシチオフエン) 電極で得られるルミネッセンス値(value)はインジウムスズ酸化物(ITO) 電極の場合より低いという事実が参照されている。

ここに、驚くべきことに、3, 4-ポリエチレンジオキシチオフエンのような純品の導電性有機重合体をITOのような透明な金属電極上の電荷注入中間層として用いると、発光ダイオードにおいて、純品の金属電極又は純品の導電性有機重合体電極を有する発光ダイオードよりも非常に優れたルミネッセンス値が得られることが見出された。これらの層は、溶液から、又は導電性有機重合体に対応するモノマーの直接重合によって製造することができる。

適切な導電性有機重合体は、例えばポリフラン類、ポリピロール類、ポリアニリン類、ポリチオフエン類又はポリピリジン類である。これらは、例えばEP-A 2 575 73 (ポリアルコキシチオフエン類)、WO 90/04256 (ポリアニリン類)、EP-A 5 895 29 (ポリピロール)、DE-A 2 262 743 (オリゴアニリン) に記載されている。

式(1) :



[式中、

$R^1$  及び  $R^2$  は、互いに独立に、水素、置換されていてもよい  $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $CH_2OH$  又は  $C_6 \sim C_{14}$ -アリールを表すか、又は

$R^1$  及び  $R^2$  が一緒になって、 $-(CH_2)_m-CH_2-$  (ここに  $m=0 \sim 12$ 、好ましくは  $1 \sim 5$  である) 又は  $C_6 \sim C_{14}$ -アリールを表し、そして  $n$  は  $5 \sim 100$  の整数である]

を有する中性又はカチオン性のチオフエンが特に適切である。

$R^1$  及び  $R^2$  は、好ましくは  $-(CH_2)_1-CH_2-$  (ここに  $1=0 \sim 4$  である) を表す。

式 (1) の繰り返し構造単位を有するポリチオフエンは既知である (EP-A 440957 及び 339340 参照)。本発明に従う分散液又は溶液の製造は、EP-A 440957 及び DE-OS 4211459 に記載されている。

ポリチオフエンは、分散液又は溶液の状態、好ましくは例えば中性のチオフエンを酸化剤で処理することによって得られるカチオン形の状態で使用される。ペルオキソ二硫酸カリウムのような従来からの酸化剤が酸化のために用いられる。酸化によってポリチオフエンは正電荷を受け取るが、その数と位置は确实には特定できないので式には示されていない。EP-A 339340 に記載されている情報によればそれらは担体上で直接製造することができる。

ポリアニオンは、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸又はポリマレイン酸のような重合体状のカルボン酸、並びにポリスチレンスルホン酸及びポリビニルスルホン酸のような重合体状のスルホン酸のアニオンである。これらのポリカルボン酸及びポリスルホン酸は、ビニルカルボン酸

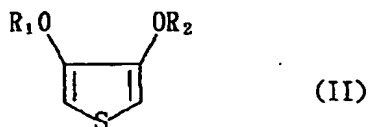


又はビニルスルホン酸とアクリル酸及びスチレンのような他の重合可能なモノマーとの共重合体であることもできる。

ポリアニオンを供給するポリ酸の分子量は、1,000～2,000,000の範囲であることが好ましく、より好ましくは2,000～5000,000の範囲である。このポリ酸又はそれらのアルカリ塩は市販されている、例えばポリスチレンスルホン酸及びポリアクリル酸、か又は既知の方法で製造することができる（例えば、Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol. E20, Makromolekulare Stoffe, Teil2, (1987)、1141頁及び継続頁を参照）。

本発明のポリチオフエン及びポリアニオンの分散液を形成するために必要な遊離のポリ酸に代えて、ポリ酸のアルカリ塩と対応する量のモノ酸(monoacid)の混合物を使用することも可能である。

本発明による、ポリアニオンの存在下でのポリチオフエン分散液は、次式：



（式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、式（I）で定義した通りである）

に相当する3,4-ジアルコキシチオフエンを、ピロールの酸化重合に通常使用される酸化剤及び／又は酸素もしくは空気を用いて、ポリ酸の存在下で、0～100℃の温度で、好ましくは水性溶剤中で酸化重合することによって得られる。

酸化重合によってポリチオフエンは正電荷を得るが、その数と位置は確実には決定できないので式には示されていない。

重合に際しては、式（II）に相当するチオフエン、ポリ酸及び酸化剤を、有機溶剤中に、又は一好ましくは一水中に溶解し、そして得られた溶液を予定の重合温度で重合反応が完結するまで攪拌する。

空気又は酸素を酸化剤として使用する場合には、空気又は酸素を、チオフエン、ポリ酸及び場合によっては触媒量の金属塩を含有する溶液中に、重合反応が完結するまで導入する。

重合時間は、バッチの大きさ、重合温度及び酸化剤に依存して、数分間と30時間の間であり得る。重合時間は通常は30分と10時間の間である。得られた分散液の安定性は、ドデシルスルホン酸ナトリウムのような分散剤を重合中又は重合後に添加することによって改良することができる。

酸化剤としては、ピロールの酸化重合に適切な酸化剤ならいずれも適切な酸化剤であり、それは例えばJ. Am. Soc. 85, 454 (1963)に記載されている。

実際的な理由のために、高価でなく、取り扱いの容易な酸化剤、例えば $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 、並びに有機酸及び有機残基を含有する無機酸の鉄(III)塩のような鉄(III)塩、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、過硫酸アルカリ又はアンモニウム、過ホウ酸アルカリ、過マンガン酸カリウム及び四フッ化ホウ酸銅のような銅塩、を使用するのが好ましい。更に、空気及び酸素が、場合によっては触媒量の金属イオン例えば鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン及びバナジウムイオンの存在下で、酸化剤として有利に使用することができることが見出された。

その工程はEP-A 440957 (=US-P 5,300,575)により詳しく記載されている。

従って、本発明は、上述の有機重合体化合物から形成される正孔注入層及び／又は電子注入層を含有するエレクトロルミネッセンス装置を提供することを目的とする。

本発明の目的はまた、上述の有機重合体化合物の正孔注入物質及び／又は電子注入物質としての使用である。

中間層は、溶液から底部電極2及び／又は発光層5の上に析出させることができる。

この目的のために、本発明の系においては、例えば3,4-ポリエチレンジオキシチオフエンの溶液を底部電極上にフィルムの形で析出させる。溶剤として水又は水／アルコール混合物が好ましく用いられる。適切なアルコールは、例えばメタノール、エタノール、プロパノール及びイソプロパノールである。

これらの溶剤を使用すると、芳香族又は脂肪族炭化水素混合物のような有機溶剤の追加の層を、層3、4を浸食することなく析出させることができるという利点がある。同じことは、発光層5への層6、7の塗布に関して真実である。

導電性有機重合体の溶液は、スピンコーティング、キャストリング、ドクターナイフ塗布、圧着、カーテンコーティング等のような技術によって基体上に均一に析出させる。次いで層を、室温又は300℃迄の、好ましくは200℃迄の温度で乾燥する。

有機導電体の溶液はまた、場合によっては構造を持った底部電極に構造を持った形で塗布することができる。構造を持った正孔-及び/又は電子注入層を製造する適切な方法は、例えば、スクリーン印刷、輪転グラビア印刷、構造を持った型板を通してのスプレー、グラビアオフセッ

ト印刷、インクボール印刷又は構造を持ったスタンプでのスタンピングである。

中間層の厚さは約3~100nmであり、好ましくは10nm~50nmである。

有機重合体バインダー及び/又は有機低分子量架橋剤もまた導電性有機重合体の溶液に添加することができる。適切なバインダーは、例えばEP564911に記載されている。

本発明による中間層3、4は、導電性有機重合体に対応するモノマーの電気化学的重合によっても底部電極上で生成させることができる。これらの方法は既知であり例えばEP339340に記載されている。

#### 実施例

3, 4-ポリエチレンジオキシチオフエン溶液の製造 (PEDT/PSS原料溶液)

遊離のポリスチレンスルホン酸 (分子量約40,000) 20g、レルオキソ二硫酸カリウム21.4g及び硫酸鉄(III) 50mgを、攪拌しながら水2000mlに添加する。3, 4-エチレンジオキシチオフエン8.0gを、これも攪拌しながら添加する。次いで、溶液を室温で24時間攪拌する。アニオン交換剤 (Lewatit MP62, Bayer AGから市販) 100g及びカ

チオン交換剤 (Lewatit S100, Bayer AGから市販) 100 gを、両者共水で湿らせて、添加し、そしてその混合物を8時間攪拌する。

イオン交換剤を濾過で除去する。固形分含量が約1.2重量%である溶液が得られ、それはそのまま使用できる。

#### 実施例 1

本発明によるPEDT/PSS中間層を有するエレクトロルミネッセンス装置を製造するために次の手順を使用した。

##### a) ITOの洗浄

ITOでコーティングしたガラス (Balzersによって製造された) を、20 x 30 mmサイズに切断し、次の手順で洗浄した。

1. 超音波浴中、蒸留水/Falterolリンス剤 (塩基性) 中で15分洗浄
2. 超音波浴中で新しい蒸留水中で5分づつ2回のすすぎ
3. 超音波浴中、エタノール中で15分洗浄
4. 超音波浴中で新しいアセトン中で15分づつ2回のすすぎ
5. 糸くずのないレンズ用布上での乾燥

##### b) PEDT/PSS層のITOへの塗布

濾過したPEDT/PSS原料溶液2容量部をメタノール1容量部と混合する。この溶液約1 mlを洗浄したITO基体上に広げる。

表面の溶液をスピncerを用い1500回転/分で30秒間振り落とす。次いでフィルムを乾燥室で70℃で20分乾燥する。層の厚さをstylus profilometer(Tencor 200)で測定し、50 nmであることが分かる。

##### c) エレクトロルミネッセンス層の塗布

2番目の層、エレクトロルミネッセンス層を乾燥したPEDT/PSS層に塗布する。この目的のために、ポリビニルカルバゾール (PVK) (Aldrich) 7重量部とメチン染料 (EP-A 699730) 3重量部の1%溶液を調製する。溶液を濾過し、その溶液1 mlをPEDT/PSS上に広げる。表面の溶液をスピncer

ーターを用い1000回転/分で30秒間振り落とす。次いで試料を真空乾燥室で50℃で20分乾燥する。試料の全体の層の厚さはその時150nmである。

d) 金属電極の真空蒸着コーティング及び電氣的接続

試料を真空蒸発装置 (Leybold 600) に取り付ける。直径が3mmの穴のあいたマスクを重合体層の上方に設置する。10<sup>-5</sup>ミリバールの圧力で、電子ビーム銃を用いて、アルミニウムをターゲットから重合体層の上に蒸着させる。Al層の厚さは500nmである。有機LEDの2個の電極を電気リード線によって電源に接続する。正極をITO電極に、負極をAl電極に接続する。

e) エレクトロルミネッセンスの測定

低電圧 (U=5ボルト) においてさえ、1mA/cm<sup>2</sup>の電流が装置を通して流れる。8ボルトで、エレクトロルミネッセンスが光ダイオードで検出できる。20ボルトでは、エレクトロルミネッセンス強度は50cd/m<sup>2</sup> (Minolta LS100) である。

本発明によるPEDT/PSS中間層を用いない対照実験では、EL強度はより低く、そしてしきい電圧はより高い。

実施例 2

本発明によるPEDT/PSS中間層を有するエレクトロルミネッセンス装置を製造するために次の手順を使用した。

a) ITOの洗浄

ITOでコーティングしたガラス (Balzersによって製造された) を、20x30mmサイズに切断し、次の手順で洗浄した。

1. 超音波浴中、蒸留水/Falterolリンス剤 (塩基性)

中で15分洗浄

2. 超音波浴中で新しい蒸留水中で15分づつ2回のすすぎ
3. 超音波浴中、エタノール中で15分洗浄
4. 超音波浴中で新しいアセトン中で15分づつ2回のすすぎ
5. 糸くずのないレンズ用布上での乾燥

b) PEDT/PSS層のITOへの塗布

濾過したPEDT/PSS原料溶液2容量部をメタノール1容量部と混合する。この溶液約1mlを洗浄したITO基体上に広げる。表面の溶液をスピナーを用い1500回転/分で30秒間振り落とす。次いでフィルムを乾燥室で70℃で20分乾燥する。層の厚さをstylus profilometer(Tencor 200)で測定し、50nmであることが分かる。

#### c) エレクトロルミネッセンス層の塗布

2番目の層、エレクトロルミネッセンス層を乾燥したPEDT/PSS層に塗布する。この目的のために、ポリビニルカルバゾール(PVK)(Aldrich)7重量部とクマリン6(Lambda Physics)3重量部の1.5%溶液を調製する。溶液を濾過し、その溶液1mlをPEDT/PSS上に広げる。表面の液体をスピナーを用い1800回転/分で10秒間取り除く。

#### d) 金属電極の真空蒸着コーティング及び電気的接続

試料を真空蒸発装置(Leybold 600)に取り付ける。直径が3mmの穴のあいたマスクを重合体層の上方に設置する。10<sup>-5</sup>ミリバールの圧力で、電子ビーム銃を用いて、アルミニウムをターゲットから重合体層の上に蒸着させる。Al層の厚さは500nm

である。有機LEDの2個の電極を電気リード線によって電源に接続する。正極をITO電極に、負極をAl電極に接続する。

#### e) エレクトロルミネッセンスの測定

低電圧( $U=10$ ボルト)においてさえ、0.1mA/cm<sup>2</sup>の電流が装置を通して流れる。8ボルトで、エレクトロルミネッセンスが光ダイオードで検出できる。20ボルトでは、エレクトロルミネッセンス強度は10cd/m<sup>2</sup>(Minolta LS100)である。

### 実施例 3

本発明によるPEDT/PSS中間層を有するエレクトロルミネッセンス装置を製造するために次の手順を使用した。

#### a) ITOの洗浄

ITOでコーティングしたガラス(Balzersによって製造された)を

、20 x 30 mmサイズに切断し、次の手順で洗浄した。

1. 超音波浴中、蒸留水/Falterolリンス剤（塩基性）中で15分洗浄
2. 超音波浴中で新しい蒸留水中で15分づつ2回のすすぎ
3. 超音波浴中、エタノール中で15分洗浄
4. 超音波浴中で新しいアセトン中で15分づつ2回のすすぎ
5. 糸くずのないレンズ用布上での乾燥

b) PEDT/PSS層のITOへの塗布

濾過したPEDT/PSS原料溶液2容量部をメタノール1容量部と混合する。この溶液約1 mlを洗浄したITO基体上に広げる。表面の溶液をスピナーを用い1500回転/分で30秒間振

り落とす。次いでフィルムを乾燥室で70℃で20分乾燥する。層の厚さをstylus profilometer(Tencor 200)で測定し、50 nmであることが分かる。

c) エレクトロルミネッセンス層の塗布

2番目の層、エレクトロルミネッセンス層を乾燥したPEDT/PSS層に塗布する。この目的のために、ポリビニルカルバゾール(PVK)(Aldrich) 7重量部とペリレン染料KF856(BASFからの市販品) 3重量部の1.5%溶液を調製する。溶液を濾過し、その溶液1 mlをPEDT/PSS上に広げる。表面の液体をスピナーを用い1800回転/分で10秒間取り除く。試料の全体の層の厚さはその時140 nmである。

d) 金属電極の真空蒸着コーティング及び電氣的接続

試料を真空蒸発装置(Leybold 600)に取り付ける。直径が3 mmの穴のあいたマスクを重合体層の上方に設置する。10<sup>-3</sup>ミリバールの圧力で、電子ビーム銃を用いて、アルミニウムをターゲットから重合体層の上に蒸着させる。Al層の厚さは500 nmである。有機LEDの2個の電極を電気リード線によって電源に接続する。正極をITO電極に、負極をAl電極に接続する。

e) エレクトロルミネッセンスの測定

低電圧(U = 5 ボルト)においてさえ、1 mA/cm<sup>2</sup>の電流が装置を通っ

て流れる。4ボルトで、エレクトロルミネッセンスが光ダイオードで検出できる。15ボルトでは、エレクトロルミネッセンス強度は $30\text{ cd/m}^2$  (Minolta LS100)である。

本発明によるPEDT/PSS中間層を用いない対照実験では、EL

強度はより低く、そしてしきい電圧はより高い。

#### 実施例 4

a) 実施例1aに従って洗浄したITO基体及び $1 \times 2\text{ cm}^2$ サイズの白金箔を、四フッ化ホウ酸テトラメチルアンモニウム0.8g及び3,4-エチレンジオキシチオフエン0.28gをアセトニトリル100mlに溶解した溶液中につり下げる。ガラス板を陽極として接続する。正孔注入中間層としての3,4-ポリエチレンジオキシチオフエンの薄層が、電圧2Vそして電流1.5mAで、20秒のうちに析出する。

b) 2番目の層、エレクトロルミネッセンス層を、乾燥したPEDT層上に析出させる。この目的のために、ポリビニルカルバゾール(PVK)(Aldrich)7重量部とメチン染料(EP-A699730)3重量部の1%溶液を調製する。溶液を濾過し、その溶液1mlをPEDT/PSS上に広げる。表面の溶液をスピンドーターを用い1000回転/分で30秒間振り落とす。次いで試料を真空乾燥室で50℃で20分乾燥する。試料の全体の層の厚さはその時150nmである。

#### c) 金属電極の真空蒸着コーティング及び電気的接続

試料を真空蒸発装置(Leybold600)に取り付ける。直径が3mmの穴のあいたマスクを重合体層の上方に設置する。 $10^{-5}$ ミリバールの圧力で、電子ビーム銃を用いて、アルミニウムをターゲットから重合体層の上に蒸着させる。Al層の厚さは500nmである。有機LEDの2個の電極を電気リード線によって電源に接続する。正極をITO電極に、負極をAl電極に接続する。

#### d) エレクトロルミネッセンスの測定

低電圧( $U = 5$ ボルト)においてさえ、 $1\text{ mA/cm}^2$ の電流が装置を通っ



て流れる。4ボルトで、エレクトロルミネッセンスが光ダイオードで検出できる。20ボルトでは、エレクトロルミネッセンス強度は $10\text{ cd/m}^2$  (Minolta LS100) である。

本発明によるPEDT中間層を用いない対照実験では、EL強度はより低く、そしてしきい電圧はより高い。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 97/03437

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 H01L51/20 H01L51/30		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claims No.
X	EP 0 686 662 A (BAYER AG) 13 December 1995 cited in the application see page 3, line 5-18 see page 4, line 53 - page 5, line 15 ---	1-6
X	EP 0 643 118 A (YAMAMOTO TAKAKAZU ; TDK CORP (JP)) 15 March 1995 see page 3, line 43 - page 5, line 4 ---	1
X	WO 95 24056 A (UNIX CORP) 8 September 1995 see abstract; claims 1-9 ---	1
X	WO 90 13148 A (CAMBRIDGE RES & INNOVATION ; CAMBRIDGE CAPITAL MANAGEMENT L (GB); L) 1 November 1990 cited in the application see page 17, line 1-9 ---	1
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  15 September 1997		Date of mailing of the international search report  09. 10. 97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Parcelsan 2 NL - 2220 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  De Laere, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. al Application No  
PCT/EP 97/03437

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 443 861 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 28 August 1991 see claims 7,8,11 ----	1
A	EP 0 440 957 A (BAYER AG) 14 August 1991 cited in the application see the whole document -----	1-6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Int. onal Application No

PCT/EP 97/03437

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0686662 A	13-12-95	DE 19507413 A CA 2148544 A JP 8048858 A	09-11-95 07-11-95 20-02-96
EP 0643118 A	15-03-95	JP 7126616 A US 5540999 A	16-05-95 30-07-96
WO 9524056 A	08-09-95	AU 1936995 A EP 0754353 A	18-09-95 22-01-97
WO 9013148 A	01-11-90	AT 117834 T AU 626415 B AU 5428590 A CA 2030785 A DE 69016345 D DE 69016345 T EP 0423283 A ES 2070320 T HK 24597 A JP 4500582 T US 5399502 A US 5247190 A	15-02-95 30-07-92 16-11-90 21-10-90 09-03-95 24-05-95 24-04-91 01-06-95 27-02-97 30-01-92 21-03-95 21-09-93
EP 0443861 A	28-08-91	JP 3244630 A JP 3273087 A JP 4145192 A DE 69110922 D DE 69110922 T US 5317169 A	31-10-91 04-12-91 19-05-92 10-08-95 07-12-95 31-05-94
EP 0440957 A	14-08-91	DE 4100202 A DE 59010247 D JP 7090050 A US 5300575 A	14-08-91 02-05-96 04-04-95 05-04-94

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU

(72)発明者 クインテンス, デイルク  
ベルギー・ビー—2500リール・マースフォ  
ルトバーン221